

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-053068

(43)Date of publication of application : 23.02.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/3065

H01L 21/027

(21)Application number : 2000-174636 (71)Applicant : SHIPLEY CO LLC

(22)Date of filing : 12.06.2000 (72)Inventor : PAVELCHEK EDWARD K

(30)Priority

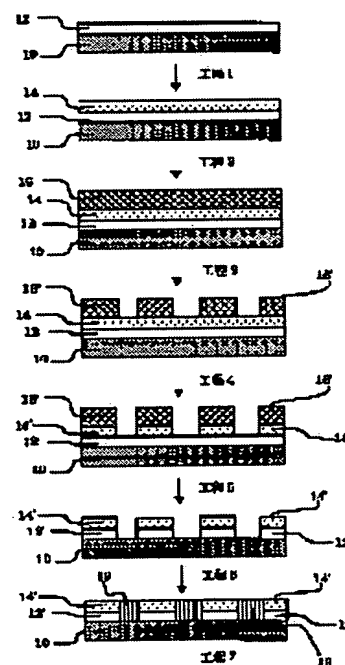
Priority number : 99 330417 Priority date : 11.06.1999 Priority country : US

(54) REFLECTION PREVENTING HARD MASK COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hard mask improving the resistance of an oxygen base against plasma etching by depositing an organic reflection preventing hard mask composition containing a specified inorganic element on a dielectric layer.

SOLUTION: A reflection preventing hard mask coating layer 14 formed of organic silicon polymer containing the elements of IIIa, IVb, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib, IIb, IIIb, IVb and/or Vb groups in a periodic table is applied on a dielectric layer 12. A photoresist coating layer 16 is applied on the reflection preventing hard mask layer 14. The resist layer 16 is exposed, developed and a resist relief image 16' is formed on the reflection preventing hard mask layer 14. Then, the reflection preventing hard mask layer 14 is patterned by a plasma different from the plasma at the time of forming the resist relief image 16' positioned above. Then, a reflection preventing hard mask image 14' matching the resist relief image 16' positioned above is formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] (a) Offer the integrated-circuit base which has a dielectric layer on a base.;
(b) Deposit the enveloping layer of the organic acid-resisting hard surface mask blank constituent containing one or more inorganic elements chosen from IIIa, IVa, Va and VIa, VIIa, VIII, Ib and IIb, IIIb, IVb, or Vb group of a periodic table on a dielectric layer.;
(c) Deposit the enveloping layer of a photoresist constituent on the enveloping layer of an acid-resisting hard surface mask blank constituent.;
(d) Expose and develop the enveloping layer of a photoresist constituent with the radiation by which pattern attachment was carried out, and form a photoresist relief image on an acid-resisting hard surface mask blank constituent.;
(e) How to form the relief image of this constituent and etch [etches an acid-resisting hard surface mask blank constituent, and] into; pan the dielectric layer located on an integrated circuit or electronic packaging substrate including etching the dielectric layer field which carried out (f) exposure.
- [Claim 2] An acid-resisting hard surface mask blank constituent is based on the total solids of a constituent, and is the carbon of about 20 mole percents, and the approach according to claim 1 of containing the inorganic atom of about 1 mole percent at least at least.
- [Claim 3] The approach according to claim 1 an acid-resisting hard surface mask blank constituent has the inorganic atom of about 5 mole percents based on the total solids of a constituent.
- [Claim 4] The approach according to claim 1 chosen from the group which the inorganic atom of an acid-resisting hard surface mask blank constituent becomes from Si, aluminum, and germanium.
- [Claim 5] The approach according to claim 1 which an acid-resisting hard surface mask blank constituent deposits by spin coating.
- [Claim 6] The approach according to claim 1 an acid-resisting hard surface mask blank constituent contains the component which has an aromatic series radical.
- [Claim 7] The approach according to claim 6 an aromatic series radical is a ring type aryl group.
- [Claim 8] The approach according to claim 6 of being the phenyl group permuted by the anthracenyl group by which the aromatic series radical was permuted by arbitration, the naphthyl group permuted by arbitration, or arbitration.
- [Claim 9] The approach containing the component which has the naphthyl group permuted by the anthracene radical or arbitration by which image formation of the photoresist constituent was carried out with the radiation with a wavelength of about 248nm, and the acid-resisting hard surface mask blank constituent was permuted by arbitration according to claim 1.
- [Claim 10] The approach containing the component which has the phenyl group by which image formation of the photoresist constituent was carried out with the radiation with a wavelength of about 193nm, and the acid-resisting hard surface mask blank constituent was permuted by arbitration according to claim 1.
- [Claim 11] The approach according to claim 1 by which a dielectric layer is etched with the oxygen content plasma.
- [Claim 12] The approach according to claim 1 by which an acid-resisting hard surface mask blank constituent layer is etched with the halogen plasma.
- [Claim 13] The approach according to claim 1 an acid-resisting hard surface mask blank layer is not about 3 time reactivity at least than a dielectric layer to oxygen plasma etching.

[Claim 14] The approach according to claim 1 an acid-resisting hard surface mask blank constituent contains a heat acid generator compound.

[Claim 15] The approach according to claim 1 hardened thermally [before an acid-resisting hard surface mask blank constituent applies a photoresist constituent layer].

[Claim 16] The approach according to claim 1 by which a photo-oxide generating agent is not substantially activated for an acid-resisting hard surface mask blank constituent by exposure of a photoresist constituent layer including a photo-oxide generating agent.

[Claim 17] The approach according to claim 1 an acid-resisting hard surface mask blank constituent contains the cross linking agent matter.

[Claim 18] (a) Offer the base which has a dielectric layer on a base.;

(b) Deposit at least the enveloping layer of the organic acid-resisting hard surface mask blank constituent which is not reactivity about 3 times rather than a dielectric layer to oxygen plasma etching on a dielectric layer.;

(c) Deposit the enveloping layer of a photoresist constituent on the enveloping layer of an acid-resisting hard surface mask blank constituent.;

(d) Expose and develop the enveloping layer of a photoresist constituent with the radiation by which pattern attachment was carried out, and form a photoresist relief image on an acid-resisting hard surface mask blank constituent.;

(e) How to form the relief image of this constituent and etch [etches an acid-resisting hard surface mask blank constituent, and] into; pan the dielectric layer located on an integrated circuit or electro nick packaging substrate including etching the dielectric layer field which carried out (f) exposure.

[Claim 19] The approach according to claim 18 an acid-resisting hard surface mask blank constituent is not about 5 time reactivity at least than a dielectric constituent layer to the oxygen plasma.

[Claim 20] The approach according to claim 19 by which an acid-resisting hard surface mask blank layer is etched with the halogen plasma.

[Claim 21] The base which has a dielectric layer on a base; the covered base containing the enveloping layer of a photoresist constituent on enveloping layer [of the organic acid-resisting hard surface mask blank constituent containing one or more inorganic elements chosen from IIIa, IVa, Va and VIa, VIIa, VIII Ib and IIb, IIIb, IVb, or Vb group of a periodic table on a dielectric layer];, and the enveloping layer of an acid-resisting hard surface mask blank constituent.

[Claim 22] The base which has a dielectric layer on a base; the covered base containing the enveloping layer of a photoresist constituent on enveloping layer [of an organic acid-resisting hard surface mask blank constituent]; on a dielectric layer, and an acid-resisting hard surface mask blank constituent enveloping layer.

[Claim 23] The acid-resisting hard surface mask blank constituent for using it at least based on the total solids of a constituent with the photoresist layer containing the organic chromophore which can absorb the exposure radiation used for carrying out pattern formation of the carbon of about 20 mole percents, and the photoresist layer located in Si of about 1 mole percent, germanium or aluminum atom, and a top by which the overcoat was carried out.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] This invention relates to the constituent and approach for manufacture of an integrated-circuit system. More, the good resistance to plasma etching of the oxygen base is shown in a detail, and it is provided with the organic spin-on mold (spin-on type) antireflection film (antireflective coating, ARC) constituent which can serve as a hard surface mask blank (hard mask) in a circuit production process.

[0002] In manufacture of a semiconductor device, various conductor device fields and layers which were isolated by the dielectric field insulated electrically generally are formed on a device base. These dielectric fields can be manufactured from a silicon dioxide by various techniques like oxide growth (oxide growth), sputtering, or other chemical depositing methods, for example. In manufacture of a device, it is required for a dielectric layer to make opening (opening) which enables the contact and the electric communication link between the fields where devices differ.

[0003] Photolithography is used for forming such opening in a dielectric layer. The dielectric field which a photoresist has a pattern formed on a dielectric layer, and is exposed after exposure is removed by dry etching and the type target by plasma etching or the ion bombardment (ion bombardment). Refer to U.S. Pat. No. 5468342 and No. 5346586. However, a resist mask is also disassembled and the dielectric layer will be made to reduce the resolution of a ***** image with a pattern, while carrying out plasma etching of the lower layer dielectric matter. Such an imperfect image imprint may spoil the property of a semiconductor device.

[0004] The specific mineral matter known as a hard surface mask blank is inserted between the dielectric and the resist layer, and the imperfection in the image imprint to the dielectric layer located downward from a resist layer is reduced. for example, polish recon, silicon nitride, aluminum, and silicification -- titanium or hard surface mask blank matter like a tungsten is vapor-deposited on a dielectric layer by vacuum deposition like sputtering. Subsequently, image formation of the photoresist is covered and carried out on a hard surface mask blank. The inorganic hard surface mask blank field exposed after the development of a resist is removed by plasma etching to which an organic resist layer can be equal. The selectivity which was covered an inorganic hard surface mask blank layer and on it, and was comparatively excellent in etching between the resists of the eclipse ***** base with a pattern can be attained. The selectivity of such etching must have been generally produced between a dielectric layer and the resist of the organic substance base. The profile of a hard surface mask blank is in agreement with a resist mask after such etching. The dielectric field exposed after hard surface mask blank etching is alternative to a dielectric next, and a hard surface mask blank can be removed by etching to which can be equal. Since the selectivity which was excellent in etching between the dielectric layer matter and a hard surface mask blank is accepted, the insufficiency [the above images] of an imprint is avoidable. Generally, refer to the United States patent described previously.

[0005] Although such approach can be effective in manufacture of many integrated circuits, the industrial world is higher resolution, and continues and requires that the further more small structure should be produced. There are other troubles of restricting in fact the capacity which forms resolution and the smaller structure in manufacture of a circuit. For example, reflection of the activity radiation used for exposing a photoresist can restrict the resolution of a ***** image with a pattern in a resist. Especially reflection of the radiation from the interface of a lower layer

front face and a photoresist can produce a spatial change of the radiation intensity in the inside of a photoresist, consequently produces the photoresist of the uneven Rhine width of face after development. Exposure radiations can also be scattered on the field of photoresist covering which does not have the intention of exposure, and produce fluctuation of the Rhine width of face from the interface of a lower layer front face and a photoresist as a result. Therefore, to have a constituent and an approach new for manufacture of an integrated circuit is desired.

[0006] This invention offers the suitable radiation absorptivity constituent of the new organic substance base to use it as an antireflection-film constituent (ARC) for the photoresist by which an overcoat is carried out (overcoated). The acid-resisting constituent of this invention can function effectively also as a hard surface mask blank layer by showing sufficient selectivity carrying out plasma etching of the dielectric layer (undercoated) (for example, an inorganic oxide or an organic layer) by which the under coat was carried out, and the photoresist by which the overcoat was carried out. The acid-resisting hard surface mask blank constituent of this invention contains the component permuted with the inorganic substance which can offer the selectivity of etching. For example, the desirable acid-resisting hard surface mask blank constituent of this invention contains in one or more inorganic elements and a type target the element of IIIa of a periodic table, IVa, Va and VIa, VIIa, VIII, Ib and IIb, IIIb, IVb, and/or Vb group, and 1 or more [of the component which contains silicon, germanium, and aluminum especially more preferably]. For example, the acid-resisting hard surface mask blank constituent of this invention can contain an organic silicon polymer like the copolymer offered by the reaction of the acrylic monomer which has a substituent containing Si.

[0007] The acid-resisting hard surface mask blank constituent of this invention also contains the chromophore component which can absorb effectively the exposure radiation used for carrying out pattern attachment of the resist (overlying) layer located upwards preferably. A chromophore is changeable according to the exposure wavelength used for the photoresist by which an overcoat is carried out. For example, about the resist by which image formation is carried out by 248nm, an acid-resisting hard surface mask blank constituent can contain suitably the resin or other components which have an anthracene or a naphthyl group. For example, about the resist by which image formation is carried out by 193nm, an acid-resisting hard surface mask blank constituent can contain suitably the resin or other components which have a phenyl group. Single resin can also contain an absorption-of-radiation nature chromophore and the inorganic radical which can offer the selectivity of etching. Between processings, preferably, an acid-resisting hard constituent is hardened and a bridge is constructed over it.

[0008] This invention also includes the approach for carrying out pattern attachment of the electronic packaging devices (electronic packaging device), such as a base, especially a semi-conductor wafer, and processing them. More, the desirable approach of this invention provides a detail with the base (for example, semi-conductor wafer) which has a dielectric surface layer, and includes applying the enveloping layer of the acid-resisting hard surface mask blank constituent of this invention on it in it. The organic acid-resisting hard surface mask blank constituent is more more convenient than the typical vacuum evaporation which can be applied by spin coating and used for application of the present inorganic hard surface mask blank layer clearly.

[0009] Subsequently, a photoresist layer is applied on an acid-resisting hard surface mask blank layer, and with the radiation by which pattern attachment was carried out, image formation of the resist layer is carried out, it is developed, and offers a relief image on an acid-resisting layer. subsequently, the selectivity of etching [image / to which the overcoat of the acid-resisting hard surface mask blank was carried out / resist relief] of reactivity, for example, an acid-resisting hard surface mask blank layer:photoresist relief image, by the acid-resisting layer -- at least -- about 3:1 -- it is more preferably etched further more at least preferably with about 5:1 and the plasma which is about 7:1 or 10:1 at least. For example, the acid-resisting hard surface mask blank layer containing a silicon mineral constituent can be alternatively etched with the plasma of the fluorine base. The acid-resisting hard surface mask blank layer containing aluminum mineral constituent can be alternatively etched with the plasma of the chlorine base.

[0010] The etching processing offers the relief image of the acid-resisting hard surface mask blank constituent which is in agreement with the relief image of a resist which is located upwards, and by which pattern attachment was carried out. Subsequently, the dielectric layer to which reactivity with

an acid-resisting hard-surface-mask-blank layer is low, for example, as for the field of the exposed dielectric layer, is located downward relatively (underlying): The etch selectivity which is an acid-resisting hard surface mask blank layer is preferably etched by about 5:1 pan at least at least more preferably with about 3:1 and the plasma which is about 7:1 or 10:1 at least. For example, a dielectric layer of Si base like the layer of silicon nitride or silicon oxide could be alternatively etched with the suitable halogen plasma, and the organic dielectric layer was able to be alternatively etched with the plasma of the oxygen base. Subsequently the field of the base exposed after such etching of a dielectric layer is alternatively processible into appearance like metalization desired. [0011] If the mode of this invention is illustrated more concretely, the acid-resisting hard surface mask blank matter containing Si can be etched with halogen plasma like a fluorine or the chlorine plasma, and the organic dielectric layer located downward can be alternatively etched with the plasma of the oxygen base. In other modes, the acid-resisting hard surface mask blank matter containing aluminum can be etched with the plasma of the chlorine base, and SiO₂ dielectric layer located downward can be alternatively etched with the plasma of the fluorine base. This invention offers the new industrial product containing a base like the micro electro nick wafer covered combining the dielectric layer located in the photoresist constituent by which is acid-resisting hard surface mask blank constituent independent [of this invention], or the overcoat was carried out further, and/or the bottom. Other modes of this invention are indicated below.

[0012] As mentioned above, this invention offers the new acid-resisting hard surface mask blank constituent which can be applied as a spin-on compound. The constituent of this invention can show the good selectivity of etching to the dielectric layer located in the bottom like SiO₂, mineral matter like other inorganic oxides, or an organic resin layer. An acid-resisting hard surface mask blank constituent is the mixture of an inorganic element like a carbon radical (carbon group) and Si and As, and/or germanium. here, it means with that with which an inorganic atom or an element puts not carbon but hydrogen, nitrogen, oxygen, or polyads other than sulfur -- having -- desirable -- the element of IIb of a periodic table, IIIb, IVb and Vb, or a VIb group -- it is the element of the group of IIIb of a periodic table, or IVb more preferably.

[0013] Probably, the acid-resisting hard surface mask blank constituent contains about 3 or the inorganic element of 5 mole percents for the inorganic element of at least 1 mole percent at least typically based on the total solids (all components except a solvent carrier) of a constituent based on the total solids (all components except a solvent carrier) of a constituent. Probably, the acid-resisting hard surface mask blank constituent contains about 7, 10 and 12, or the inorganic element of 15 mole percents at least more preferably based on the total solids of a constituent. For example, probably, more inorganic contents which contain about 17, 20, 25, 30 and 35, or the inorganic element of 40 mole percents at least based on the total solids of a constituent will also be suitable for an acid-resisting hard surface mask blank constituent. The acid-resisting hard surface mask blank constituent has the substantial carbon content typically, for example, about 10, 15, or 20 mole percents are carbon even if there are few constituents based on total solids. More preferably, about 25, 30, 35, 40 and 50, or 60 mole percents are carbon, even if there are few constituents based on total solids. One or more [of the chromophore which absorbs the exposure radiation of the photoresist by which the overcoat was carried out] is the above aromatic series carbon radicals typically.

[0014] Especially in drawing 1 by which the desirable approach of this invention is generalized and illustrated, in a process 1, a base 10 has the dielectric layer 12 by which the overcoat was carried out, and is offered. Bases 10 can be electro nick packaging devices, such as for example, a semi-conductor wafer and a microchip module. For example, a base 10 can be the micro electro nick wafer of silicon, a silicon dioxide, aluminum, or an aluminum oxide. As other bases which can be used, the base of gallium arsenide, gallium nitride, the indium base, a ceramic, a quartz, or copper is mentioned.

[0015] A layer 12 can be matter of various classes used for the structure which isolates an inorganic oxide like SiO₂, parylene (parylene), a resin layer like fluorination ANHO lath carbon (fluorinated amorphous carbon), or the processed base 10, and is insulated electrically. In the process 2 of drawing 1, the enveloping layer 14 of the organic acid-resisting hard surface mask blank constituent of this invention is applied on a layer 12. An enveloping layer 14 can be applied by carrying out spin coating of the covering nature compound of a liquid on a layer 12, then removal of a solvent carrier

can be made by the vacuum hot plate for 60 seconds at about 90 degrees C. An acid-resisting hard surface mask blank constituent is generally applied to about 0.02-0.5-micrometer desiccation thickness and a twist type target on a base by about 0.04-0.20-micrometer desiccation thickness. [0016] As mentioned above, covering of an acid-resisting hard surface mask blank constituent contains the chromophore part for the absorption of the exposure radiation of a photoresist layer by which the overcoat was carried out, and the component which has the inorganic radical which offers the selectivity of plasma etching to the dielectric layer 12 arranged downward. The desirable acid-resisting hard surface mask blank constituent of this invention contains the constituent containing the resin which has a chromophore and/or an inorganic radical on resin. Resin is the organic substance preferably. For example, the polymer which has [which is] pendant chromophore radicals, such as anthracenyl (as opposed to 248nm), phenyl (as opposed to 193nm), and naphthylene, like ring type aryl or a hetero aromatic series radical for effective absorption of an exposure radiation can be used. The resin containing a desirable chromophore and a desirable chromophore is Shipley. It is indicated by U.S. Pat. No. 5851730 and the Europe patent public presentation official report 813114A No. 2 which were transferred to Company.

[0017] The resin which has both a chromophore and the inorganic radical of etching-proof nature can be easily prepared by reaction of suitable monomer mixture like the reaction of the monomer which has inorganic etching-proof nature elements (for example, Si, germanium, aluminum, etc.), and the monomer which has a desired chromophore radical. Such a monomer is commercially available and can be compounded easily. For example, the acrylic monomer which has Si radical can come to hand from the selling firm of many, such as Gelest and Inc. (Tullytown, PA). As a typical monomer, a meta-acrylic oxymethyl tris-(trimethylsiloxy) silane, an allyl compound tris (trimethylsiloxy) silane, allyl compound trimethoxysilane, a vinyl tris (trimethylsiloxy) silane, vinyltrimethoxysilane, vinyl (3, 3, and 3-trifluoro propyl) dimethylsilane, vinyl triphenoxysilane, a vinyl triethyl silane, vinyltriacetoxysilane, etc. are mentioned more preferably. A vinyl end silicon polymer like p-dimethylsiloxane of a vinyl end or a meta-acrylic oxy-propyl end is usable, and it is heated until it can be included in other polymers by suitable reaction like the free radical polymerization under existence of an initiator like 2 and 2' azobis isobutyl nitril and a reaction is typically completed under a desirable existence of suitable solvents, such as a tetrahydrofuran, by it. Refer to the following examples 1 for the typical synthesis method of the acid-resisting hard surface mask blank constituent of this invention.

[0018] By the same approach, other mineral matter is incorporable into the component of the acid-resisting hard surface mask blank constituent for using it according to this invention. For example, the monomer which has the inorganic atom of one or more requests and in which other polymerizations are possible can react, and resin can be formed. Such a monomer is commercially available from selling firms, such as Gelest and Inc. For example, as a suitable monomer, allyl compound triethyl germane, allyl compound trimethyl germane, META AKURIRU oxy-triethyl germane, tetra-allyl compound germane, vinyl triethyl germane, etc. can be mentioned. The suitable aluminum matter is also commercially available.

[0019] Furthermore, an inorganic etching-proof nature component and an inorganic acid-resisting component can be the blended matter separate from the acid-resisting hard surface mask blank constituent of this invention. For example, the polymer which has a mineral constituent can be blended with the organic polymer containing an exposure absorption-of-radiation nature chromophore. For example, as an example of a suitable inorganic etching-proof nature polymer, a silicon content is high and alcoholic end copolymer [of the carbinol functionality copolymer; dimethylsiloxane and ethylene oxide of a SHIRISESUKI oxane; epoxy propoxy propyl end p-dimethylsiloxane; methyl siloxane and dimethylsiloxane like p-methyl SHIRISESUKI oxane with a lower silanol content]; and silanol end p-dimethylsiloxane is mentioned. An inorganic cross linking agent can also be used. For example, aluminum s-butoxide An aluminum cross linking agent like a screw (ethyl acetoacetate) can be suitable to provide an acid-resisting hard surface mask blank constituent with a desired mineral constituent content. The polymer of the typical organic substance base which has a chromophore which can be blended with such a polymer is indicated by U.S. Pat. No. 5851730 of Shipley, and the Europe patent public presentation official report 813114A No. 2. A suitable phenyl content polymer is Shipley to 193nm resist image formation. It applies on September

15, 1998 transferred to Company, and is indicated by the United States patent application 09th which is pending in court / No. 153575. Especially the application consists of a radical to which the polymerization of styrene, 2-hydroxyethyl methacrylate, and the methylmetaacrylate was carried out, and indicates the desirable acid-resisting terpolymer each mole ratio of whose is 30:38:32.

[0020] In addition to the inorganic element and inorganic chromophore unit of etching-proof nature, the polymer of the acid-resisting hard surface mask blank constituent of this invention can include other units. For example, an alicyclic-in resin of constituent of this invention radical, such as pendant cyano group; itaconic-acid-anhydride radical; adamantyl, norbornyl, and cyclohexyl; it can have ring type aryl group; like naphthyl and a phenol etc.

[0021] Preferably, the resin of a constituent or all the molar quantity of oligomer are amounts of about 3, 4, 5, 6 and 7, or 8 mole percents at least, and the mixed resin or the oligomer component of an acid-resisting hard surface mask blank constituent of this invention has one or more inorganic etching-proof nature components. The inorganic etching-proof nature atom of more amounts can be used, for example, it is the concentration of about 10, 12 and 15, or the inorganic etching-proof nature element of 20 mole percents at least based on the resin of a constituent, or the whole quantity of oligomer. As mentioned above, the resin or the oligomer component which contains an acid-resisting chromophore and an inorganic etching-proof nature element as a component of the typical acid-resisting hard surface mask blank constituent of this invention; when a bridge formation component exists, the source of an acid, cross linking agent, and a solvent carrier are mentioned typically. However, a constituent can contain an additional component. For example, the element of an acid-resisting chromophore and inorganic etching-proof nature can be offered with the low-molecular (for example, molecular weight smaller than about 500) additive of non-polymer nature.

[0022] The molecular weight of the resin of the acid-resisting hard surface mask blank constituent of this invention can change comparatively broadly, for example, can be weight average molecular weight (Mw) which is about 1,000 - 1,000,000dalton of abbreviation. The acid-resisting chromophore of the constituent of this invention and the concentration of an inorganic etching-proof nature component can change comparatively broadly, and generally, these components are used by the concentration of about 50 to 95 percentage by weight of the weight of all the desiccation components of a constituent, and, more typically, are about 60 to 90 percentage by weight of all desiccation components (all components except a solvent carrier).

[0023] The acid-resisting hard surface mask blank constituent of the bridge formation mold of this invention also contains a cross linking agent component or the matter. the glycouril (glycouril) cross linking agent which various cross linking agents can be used and is indicated by U.S. Pat. No. 5851730 of above-mentioned Shipley -- especially -- from an American cyanamide company -- commercial -- an available trade name -- Powderlink An ARC cross linking agent like the methoxymethyl-ized glycouril which is 1174 is included. The cross linking agent of other amine bases can be suitable. For example, a melamine cross linking agent, especially Cymel The melamine-formaldehyde resin sold as a trade name Cymel by American cyanamide company like 300, 301, 303, and 350 can be suitable. By the American cyanamide company, it is Bettel. It is Cymel by the urea-resin sold as 60, 65, and 80, and the American cyanamide company. Resin of the benzoguanamine base like the benzoguanamine resin sold by the trade name of 1123 and 1125 and the resin of the urea base can also be suitable.

[0024] Since the catalyst of the reaction of a cross linking agent while hardening an acid-resisting hard surface mask blank enveloping layer is carried out or preferably promotes it, the cross-linking acid-resisting hard surface mask blank constituent of this invention contains an acid or an acid generator compound further. Preferably, the acid generator compound which separates an acid by the photolysis or heat treatment is used. Preferably, as an acid generator, a heat acid generator, i.e., the compound which generates an acid after heat treatment, is used. For example, various well-known heat acid generators like benzoin tosylate, nitrobenzyl tosylate (especially 4-nitrobenzyl tosylate), and the alkyl ester of other organic sulfonic acids are used suitably. A desirable heat acid generator is King. Nacure which can come to hand from Industries It is 5225. After activation, the compound made to generate a sulfonic acid is suitable generally. Typically, a heat acid generator exists in a cross-linking acid-resisting hard surface mask blank constituent by the concentration of about 0.3 to 3 percentage by weight of all the desiccation components of a constituent. In addition to the heat acid

generator instead of a heat acid generator, a photo-oxide generating agent can be used as an acid generator, and the field of an acid-resisting hard surface mask blank enveloping layer is exposed to an activity radiation before application of the photoresist constituent by which an overcoat is carried out.

[0025] It is not an acid generator but the acid-resisting hard surface mask blank constituent which needs heat for an acid also only being blended with the cross-linking acid-resisting hard surface mask blank constituent of this invention, and hardening under existence of an acid especially, and before use of a constituent, since an acid does not promote the reaction the component of a constituent is not wished, it can be blended with a case. as a suitable acid -- the sulfonic acids like toluenesulfonic acid and a sulfonic acid for example, and triflic one -- the mixture of acid (triflic acid) or these matter is mentioned.

[0026] This invention also contains the acid-resisting hard surface mask blank constituent which does not construct a bridge intentionally between the use with a photoresist constituent meant. Such a non-cross-linking constituent does not need the cross linking agent component, acid, or heat acid generator for guiding or promoting crosslinking reaction. or [that in other words such a non-cross-linking acid-resisting hard surface mask blank constituent does not have the source of the cross linking agent component and/or acid for promoting crosslinking reaction in essence typically] (for example, about 1 or less than 2 % of the weight) -- or it does not have completely.

[0027] When the process 2 of drawing 1 is referred to again and an acid-resisting hard surface mask blank constituent is a constituent of cross-linking, preferably, before application of a photoresist layer, a constituent is this process and is hardened partially at least. Heat treatment is desirable generally. Hardening or a cross-linking condition will change according to the component of an acid-resisting hard surface mask blank constituent. Heating the base 10 covered with about 200 degrees C for about 10 - 30 minutes as suitable conditions, for example is mentioned.

[0028] The acid-resisting constituent of this invention is desirable, and also including one or more photo-oxide generating agents (PAG), it is sufficient amount to forbid notching (notching) or the footing (footing) which is not expected the photoresist layer by which the overcoat was carried out, or bar substantially, and is used suitably. In this mode of this invention, a photo-oxide generating agent is not used as the source of the acid for promoting crosslinking reaction, and, therefore, a photo-oxide generating agent is not preferably activated substantially during bridge formation of an acid-resisting constituent (in the case of a cross-linking acid-resisting hard surface mask blank constituent). About the case of the acid-resisting hard surface mask blank constituent over which a bridge is especially constructed with heat, in the case of exposure of the resist layer to which PAG of an acid-resisting hard surface mask blank constituent is substantially stable to the conditions of crosslinking reaction, and the overcoat of the PAG was carried out after that, it activates and an acid is made to be generated. especially desirable PAG -- the temperature of about 140 degrees C or 150 degrees C - 190 degrees C -- it is -- 5 minutes - 30 minutes or more than it -- even if it carries out time amount exposure -- substantial -- dissociation or other voice -- decomposition [like] is not carried out, either. Such PAG in an antireflection film constituent and its use are Shipley. It is indicated by the United States patent application number 08th for which it applied on February 6, 1997 / No. 797741 and the correspondence Japan public presentation patent official report by Pavelchek and others which were transferred to Company, and publication number No. 61845 [ten to]. Suitable PAG to use it for the acid-resisting hard surface mask blank constituent of this invention is clarified by the following description of Photoresist PAG. as the desirable photo-oxide generating agent for such use [in / generally / ARC of this invention] -- onium salt [like JI (4-tert-buthylphenyl) iodonium perfluoro octane sulfonate for example,] and 1, and 1-bis[p-chlorophenyl] - a halogenated nonionic photo-oxide generating agent like 2, 2, and 2-trichloroethane is mentioned.

[0029] The acid-resisting hard surface mask blank constituent of this invention can also contain the additional color compound which absorbs the radiation used for exposing the photoresist layer by which an overcoat is carried out. As an additive of other arbitration, it is the trade name Silwet which can come to hand from Union Carbide, for example. A surface lubricating agent like the lubricating agent of 7604 or the surfactant FC430 which can come to hand from 3M company is mentioned. A desirable surfactant is the concentration of 0.2 - 1.5% of solid content.

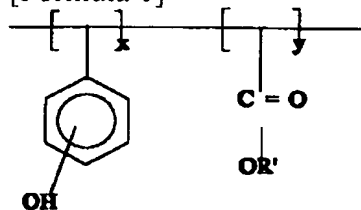
[0030] In order to manufacture the liquid covering nature acid-resisting hard surface mask blank

constituent suitable for spin-on application, the component of a constituent For example, ethyl lactate; 2-methoxy ethyl ether (jig lime), One or more [of ethylene glycol monomethyl ether and glycol ether like propylene glycol monomethyl ether]; Methoxybutanol, The solvent which has both the ether like an ethoxy butanol, methoxy propanol, and ethoxy propanol, and a hydroxy part; Methyl-cellosolve acetate, Ethylcellosolve acetate, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, It dissolves in a suitable solvent like other solvents including ester; and 2 base ester like dipropylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene carbonate, and a gamma-butyrolactone. It depends for the concentration of the desiccation component in a solvent on some factors [like] which are the application approach. Generally, the solid content content of an acid-resisting hard surface mask blank constituent changes in the range of about 0.5 to 20 percentage by weight of the AUW of an acid-resisting hard surface mask blank constituent, and a solid content content changes preferably in the range of about two to 10 percentage by weight of the AUW of a constituent.

[0031] Next, according to the process 3 of drawing 1 , the photoresist enveloping layer 16 is applied on the acid-resisting hard surface mask blank layer 14. On the occasion of application of a layer 14, a resist can be applied with the means of the criterion of arbitration like spinning. Various photoresist constituents including a positive type and a negative-mold photo-oxide generating agent constituent can be used for the acid-resisting hard surface mask blank constituent of this invention. The photoresist for using it with ARC of this invention contains a photo-oxide generating agent compound in a resin binder, and an optical active ingredient and a type target generally. Preferably, a photoresist resin binder has a functional group and it gives the development possibility by the alkaline water to the resist constituent by which image formation was carried out. Generally, especially the desirable photoresist for using it with the acid-resisting constituent of this invention is a chemistry magnification mold resist of a positive type and a negative mold. many chemistry magnification mold resist constituents -- for example, U.S. Pat. No. 4968581; -- it is indicated by; of; of 4883740 No. 4810613 No. No. 4491628, and No. 5492793, and these instruction about manufacture and use of all these chemistry magnification positives resist is referred to as some of these specifications. Especially a desirable chemistry magnification mold photoresist becomes use with the acid-resisting constituent of this invention from the mixture of the resin binder containing the copolymer which has both a photo-oxide generating agent, phenol nature, and a non-phenol nature unit. For example, one of the desirable radicals of such a copolymer has an acid lei building radical (acid labile groups) only on the non-phenol nature unit of a copolymer essentially or completely substantially. Especially one of the desirable copolymer binders has the repeat unit of x and y of a degree type.

[0032]

[Formula 1]



[0033] the inside of a formula, and the copolymer whole -- setting -- hydroxyl -- or [any of alt.** meta or the para position] -- existing -- R' -- 1- about 18 carbon atoms -- more -- typical -- 1- it is the permutation or the unsubstituted alkyl which has about 6-8 carbon atoms. tert-butyl is desirable R' radical generally. R' radical can be permuted by arbitration by one or more [, such as a halogen (especially F, Cl, or Br) and two to C1-8 alkoxy **C8 alkenyl,]. Unit x and y can be alternations regularly in a copolymer, or the whole polymer can be dotted with them at random. Such a copolymer can be formed easily. For example, condensation of a permutation or unsubstituted alkyl acrylate, such as a vinyl phenol and t-butyl acrylate, can be carried out under well-known free radical conditions for the resin of an above-mentioned formula. The R'-O-C(=O)-part of a permutation ester part, i.e., an acrylate unit, will work as an acid lei building radical of resin, and cutting guided to photo-oxide after exposure of the enveloping layer of the photoresist containing resin will be received. desirable -- a copolymer -- about 8000- about 50000 -- more -- desirable -- about 15000 -

about 30000 Mw -- having -- about three or less molecular weight distribution -- it has about two or less molecular weight distribution more preferably. A copolymer with a vinyl alicyclic compound like alkyl acrylate, vinyl norbornyl, or a vinyl cyclohexanol compound like non-phenol nature resin, for example, t-butyl acrylate, or t-butyl methacrylate can also be used as a resin binder in the constituent of this invention. Such a copolymer can also be manufactured by such free radical polymerization or other well-known approaches, and, probably, has about 8000 - about 50000 Mw, and about three or less molecular weight distribution appropriately. It is indicated by U.S. Pat. No. 5700624 [of Sinta's and others U.S. Pat. No. 5258257; Thackeray and others], and Barclay's and others U.S. Pat. No. 5861231 as another desirable chemistry magnification positive type resin.

[0034] When a negative-resist constituent desirable although it is used with the acid-resisting constituent of this invention is exposed to an acid, it contains the matter which will be hardened, and will be constructed for which a bridge or solidified, and the mixture of a photo-oxide generating agent. Especially a desirable negative-resist constituent contains a resin binder like phenol nature resin, a cross linking agent component, and the optical active ingredient of this invention. Such a constituent and its use are indicated by the Europe patent public presentation official report No. 0164248, No. 0232972, and Tackeray's and others U.S. Pat. No. 5128232 number. As desirable phenol nature resin, a novolak and above Pori (vinyl phenol) are mentioned to using it as a resin binder component. As a desirable cross linking agent, the matter of the matter of the amine base containing a melamine, glycouril, and the benzoguanamine base and the matter of the urea base are mentioned. Melamine-formaldehyde resin is the most desirable generally. Such a cross linking agent is commercially available, for example, melamine resin is a trade name Cymel from an American cyanamide company. It is sold as 300, 301, and 303. Glycouril resin is a trade name Cymel from an American cyanamide company. 1170, 1171, 1172, Powderlink It is sold as 1174, the resin of the urea base is sold as a trade name 60, 65, and Beetle 80, and benzoguanamine resin is a trade name Cymel further. It is sold as 1123 and 1125.

[0035] Nonionic organic light activity compounds including the sulfonate photo-oxide generating agent which contains onium salt (the publication of those reference is referred to as some of these specifications); which is indicated by U.S. Pat. No. 4442197, No. 4603101, and No. 4624912, a halogenation light activity compound [as / in Thackeray's and others U.S. Pat. No. 5128232], sulfonation ester, and sulfonyl oxyketone as a suitable photo-oxide generating compound of the resist used with the acid-resisting hard surface mask blank constituent of this invention are mentioned. Benzoin tosylate, t-buthylphenyl Alpha (p-toluenesulfonyloxy)-acetate and t-butyl J. of for the indication containing alpha (p-toluenesulfonyloxy)-acetate of suitable sulfonate PAG Photopolymer Science and Refer to Technology and 4(3):337-340 (1991). Desirable sulfonate PAG is indicated by Sinta's and others U.S. Pat. No. 5344742. It is a photo-oxide generating agent desirable to the resist constituent with which the camphor sulfonate PAG of the formulas I and II of the column 6 of U.S. Pat. No. 5879856 is used with the acid-resisting constituent of this invention, especially the chemistry magnification mold resin of this invention.

[0036] In the process 3 of drawing 1 , as for a photoresist enveloping layer, a solvent is removed after application of the above resist layers 16 until it dries with heat and a resist layer becomes a tuck free-lancer preferably typically. In the case of being the optimal, mixing between the layers of an ARC layer and a photoresist layer does not take place in essence.

[0037] Subsequently, a resist layer is a well-known approach and image formation is carried out with an activity radiation through a mask. Exposure energy is enough to produce the image the optical active ingredient of a resist system was activated effectively, and pattern formation was carried out [image] to the resist enveloping layer, and, more specifically, typically, exposure energy is the range of about three to 300 mJ/cm² according to an exposure means. In a request, the exposed resist layer can be applied at BEKU after exposure, and can produce the soluble difference between the exposure field of an enveloping layer, and a non-exposing field, or can be increased. For example, in order that a negative-mold acid hardenability photoresist may trigger typically the crosslinking reaction promoted from an acid, heating after exposure is needed, and many chemistry magnification positives resist need heating after exposure, in order to trigger the deprotection (deprotection) reaction promoted from an acid. Typically, the conditions of BEKU after exposure are more specifically the temperature of the range of about 50 degrees C - 160 degrees including the

temperature of about 50 degrees C or more. Image formation of the resist can be carried out with wide range exposure energy, for example, I-line exposure (365nm), deep UV, wavelength like 248nm, 193nm shorter than 200nm, and 157nm, e-beam, EUV, ion projection lithography (ion projection lithography, IPL), X-line, and ultrashort-wave length that is shorter than other 20nm are mentioned especially.

[0038] After a latent image is formed in a resist layer, a resist is developed in step 4 of drawing 1 (that is, the field exposed when it was a positive resist is removed, and the field which is not exposed is removed when it is negative resist). Wet development is suitable, for example, as shown in the process 4 of drawing 1 using an aqueous tetrabutylammonium hydroxide solution or other aqueous alkaline solutions, resist relief image 16' is offered on the acid-resisting hard surface mask blank layer 14. In a request, a photoresist layer can also be developed by dry type using the plasma (for example, plasma of the oxygen base).

[0039] In a process 5, pattern attachment of the acid-resisting hard surface mask blank layer 14 is carried out with the plasma used for forming resist relief image 16' located upwards, and different plasma. for example, -- acid resisting -- a hard surface mask blank -- a layer -- a fluorine -- or -- chlorine -- the base -- the plasma -- like -- a halogen -- the base -- the plasma -- etching -- having -- drawing 1 -- a process -- five -- being shown -- having -- as -- a top -- being located -- a resist -- relief -- an image -- 16 -- ' -- being in agreement -- acid resisting -- a hard surface mask blank -- relief -- an image -- 14 -- ' -- it can provide. Especially the matter desirable although the acid-resisting hard surface mask blank layer containing Si is etched is plasma formed in the gas flow of CF₃, and does not contain oxygen substantially preferably (fewer than 3 or five-mol %). Especially the plasma-etching agent of the chlorine base etches the acid-resisting hard surface mask blank layer containing aluminum.

[0040] Then, as shown in the process 6 of drawing 1, it is etched by the plasma of for example, the oxygen base, and as for the plasma, the dielectric layer 12 located downward can remove the dielectric layer 12 by which a mask is not carried out by resist relief image 16' and acid-resisting hard surface mask blank layer 14' by which pattern formation was carried out, and bears acid-resisting hard surface mask blank layer 14' as mentioned above at the plasma of the oxygen base for the mineral constituent of layer 14'.

[0041] Subsequently, the field which the front face of the base 10 demarcated alternatively could be processed like a request, for example, was demarcated is metalized by vacuum evaporation of copper, aluminum, a tungsten, other conductive metals, or these alloys, and can offer circuit trace or erection RIKARUINTA KONEKUTOBAIA 19 which is illustrated by the process 7 of drawing 1. A metal desirable although Bahia or trace 19 is formed is CVD copper or electroplating copper. The publication of all the reference quoted here is referred to as some of these specifications. The following un-limiting-example illustrates invention.

[0042] Composition of the organic silicon polymer of example 1 this invention.

15.00g 9-anthracene methylmethacrylate, 5.61g 2-hydroxyethyl methacrylate, and 26.33g 3 [tris (trimethylsilyloxy) silyl] propyl methacrylate were dissolved in the tetrahydrofuran which is 320g. The indirect desulfurization gas of the solution was carried out by the stream of desiccation nitrogen for 10 minutes, and it was heated by 45 degrees C. Subsequently, 0.475g polymerization initiator, 2, and 2' azobis isobutyl nitril was added by the solution, and the solution was heated under reflux for 24 hours. The vacuum drying of the polymer product was collected and carried out by precipitating in the deionized water of 12L. Yield was 84%. Weight average molecular weight (as opposed to a polystyrene criterion) was 22,000.

[0043] Preparation and use of the constituent of example 2 this invention.

ARC / hard surface mask blank constituent of this invention are the organic silicon polymer (10g) of the above-mentioned example 1, and Powderlink. A 1174 glycouril cross linking agent (1.5g) and Para-toluenesulfonic acid (0.2g) were mixed in the solvent of ethyl lactate, and it was prepared by considering as the compound of about 4 % of the weight of the total solid content. The spin coat of its ARC / the hard surface mask blank constituent was carried out on the hardened dielectric layer (epoxy layer), it dried and it offered the enveloping layer with a thickness of about 100nm. Subsequently, the spin coat of the available positive type photoresist was commercially carried out on the ARC layer, the layer with a thickness of about 300nm was formed, and the resist layer was

exposed by eclipse ***** with a pattern with a wavelength of 248nm, was developed with the aqueous alkaline developer, and offered the resist relief image. Subsequently, pattern attachment of ARC / the hard surface mask blank layer was carried out with the fluorine plasma, and it was etched after that with the oxygen plasma in which a lower layer dielectric layer does not contain a fluorine.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is drawing showing the desirable mode of the approach of this invention.

[Description of Notations]

10 Base

12 Dielectric Layer

12' dielectric relief image

14 Enveloping Layer of Organic Acid-Resisting Hard Surface Mask Blank Constituent

14' organic acid-resisting hard surface mask blank relief image

16 Photoresist Enveloping Layer

16' resist relief image

19 Bahia or Trace

[Translation done.]

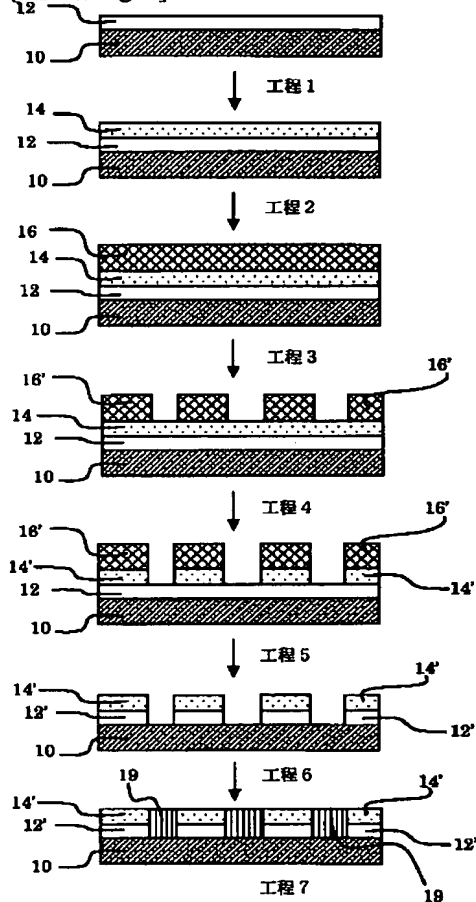
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-53068

(P2001-53068A)

(43) 公開日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 21/3065		H 0 1 L 21/302	J
21/027		21/30	5 7 4

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-174636(P2000-174636)
(22) 出願日 平成12年6月12日 (2000.6.12)
(31) 優先権主張番号 09/330417
(32) 優先日 平成11年6月11日 (1999.6.11)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 596156668
シップレーカンパニー エル エル シー
Shipley Company, L.
L. C.
アメリカ合衆国01752マサチューセッツ州
マルボロ フォレスト・ストリート455
(72) 発明者 エドワード・ケイ・パベルチェク
アメリカ合衆国マサチューセッツ州01775,
ストー, オールド・ボルトン・ロード・
102
(74) 代理人 100073139
弁理士 千田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止ハードマスク組成物

(57) 【要約】

【課題】 反射防止ハードマスク組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 基体上に誘電体層を有する集積回路基体を提供し; (b) 誘電体層の上に、周期表の I I I a、I V a、V a、V I a、V I I a、V I I I、I b、I I b、I I I b、I V bまたはV b族から選択される 1 以上の無機元素を含む有機反射防止ハードマスク組成物の被覆層を堆積し; (c) 反射防止ハードマスク組成物の被覆層の上にフォトレジスト組成物の被覆層を堆積し; (d) フォトレジスト組成物の被覆層をパターン付けされた放射線で露光し、現像し、反射防止ハードマスク組成物の上にフォトレジストレリーフイメージを形成し; (e) 反射防止ハードマスク組成物をエッチングし、該組成物のレリーフイメージを形成し; さらに (f) 露出した誘電体層領域をエッチングすることを含む、集積回路またはエレクトロニックパッケージング基板の上に位置する誘電体層をエッチングする方法が開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 基体上に誘電体層を有する集積回路基体を提供し；

(b) 誘電体層の上に、周期表のⅢⅠa、Ⅳa、Ⅴa、Ⅵa、ⅦⅠa、ⅦⅢⅠ、Ⅰb、Ⅱb、ⅢⅠb、ⅣⅠbまたはⅤb族から選択される 1 以上の無機元素を含む有機反射防止ハードマスク組成物の被覆層を堆積し；

(c) 反射防止ハードマスク組成物の被覆層の上にフォトレジスト組成物の被覆層を堆積し；

(d) フォトレジスト組成物の被覆層をパターン付けされた放射線で露光し、現像し、反射防止ハードマスク組成物の上にフォトレジストレリーフイメージを形成し；

(e) 反射防止ハードマスク組成物をエッチングし、該組成物のレリーフイメージを形成し；さらに

(f) 露出した誘電体層領域をエッチングすることを含む、集積回路またはエレクトロニックパッケージング基板の上に位置する誘電体層をエッチングする方法。

【請求項 2】 反射防止ハードマスク組成物が、組成物の全固形分に基づいて少なくとも約 20 モルパーセントの炭素および少なくとも約 1 モルパーセントの無機原子を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 反射防止ハードマスク組成物が、組成物の全固形分に基づいて約 5 モルパーセントの無機原子を有する請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】 反射防止ハードマスク組成物の無機原子が Si、Al および Ge からなる群から選択される請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】 反射防止ハードマスク組成物がスピニングによって堆積される請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】 反射防止ハードマスク組成物が芳香族基を有する成分を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】 芳香族基が炭素環式アリール基である請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】 芳香族基が任意に置換されたアントラセニル基、任意に置換されたナフチル基または任意に置換されたフェニル基である請求項 6 記載の方法。

【請求項 9】 フォトレジスト組成物が約 248 nm の波長の放射線で画像形成され、反射防止ハードマスク組成物が任意に置換されたアントラセン基または任意に置換されたナフチル基を有する成分を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】 フォトレジスト組成物が約 193 nm の波長の放射線で画像形成され、反射防止ハードマスク組成物が任意に置換されたフェニル基を有する成分を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 11】 誘電体層が酸素含有プラズマでエッチングされる請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】 反射防止ハードマスク組成物層がハロゲンプラズマでエッチングされる請求項 1 記載の方法。

【請求項 13】 酸素プラズマエッチングに対して、反射防止ハードマスク層が誘電体層よりも少なくとも約 3 倍反応性でない請求項 1 記載の方法。

【請求項 14】 反射防止ハードマスク組成物が熱酸発生剤化合物を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 15】 反射防止ハードマスク組成物が、フォトレジスト組成物層をアプライする前に熱的に硬化される請求項 1 記載の方法。

【請求項 16】 反射防止ハードマスク組成物が光酸発生剤を含み、フォトレジスト組成物層の露光までに、光酸発生剤が実質的に活性化されない請求項 1 記載の方法。

【請求項 17】 反射防止ハードマスク組成物が架橋剤物質を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 18】 (a) 基体上に誘電体層を有する基体を提供し；

(b) 誘電体層の上に、酸素プラズマエッチングに対して、誘電体層よりも少なくとも約 3 倍反応性でない有機反射防止ハードマスク組成物の被覆層を堆積し；

(c) 反射防止ハードマスク組成物の被覆層の上にフォトレジスト組成物の被覆層を堆積し；

(d) フォトレジスト組成物の被覆層をパターン付けされた放射線で露光し、現像し、反射防止ハードマスク組成物の上にフォトレジストレリーフイメージを形成し；

(e) 反射防止ハードマスク組成物をエッチングし、該組成物のレリーフイメージを形成し；さらに

(f) 露出した誘電体層領域をエッチングすることを含む、集積回路またはエレクトロニックパッケージング基板の上に位置する誘電体層をエッチングする方法。

【請求項 19】 酸素プラズマに対して、反射防止ハードマスク組成物が誘電体組成物層よりも、少なくとも約 5 倍反応性でない請求項 18 記載の方法。

【請求項 20】 反射防止ハードマスク層がハロゲンプラズマでエッチングされる請求項 19 記載の方法。

【請求項 21】 基体上に誘電体層を有する基体；誘電体層の上の、周期表のⅢⅠa、Ⅳa、Ⅴa、Ⅵa、ⅦⅠa、ⅦⅢⅠ、Ⅰb、Ⅱb、ⅢⅠb、ⅣⅠbまたはⅤb族から選択される 1 以上の無機元素を含む有機反射防止ハードマスク組成物の被覆層；および反射防止ハードマスク組成物の被覆層の上の、フォトレジスト組成物の被覆層を含む、被覆された基体。

【請求項 22】 基体上に誘電体層を有する基体；誘電体層の上の、有機反射防止ハードマスク組成物の被覆層；および反射防止ハードマスク組成物被覆層の上の、フォトレジスト組成物の被覆層を含む、被覆された基体。

【請求項 23】 組成物の全固形分に基づいて、少なくとも約 20 モルパーセントの炭素および少なくとも約 1 モルパーセントの Si、Ge または Al 原子、および上に位置するフォトレジスト層をパターン形成するのに使

用される露光放射線を吸収することができる有機発色団を含む、オーバーコートされたフォトレジスト層と共に使用するための、反射防止ハードマスク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は集積回路システムの製造のための組成物および方法に関する。より詳細には、酸素ベースのプラズマエッチングへの良好な耐性を示し、回路製造工程においてハードマスク (hard mask) として役立つことができる、有機スピノン型 (spin-on type) 反射防止膜 (antireflective coating, ARC) 組成物が提供される。

【0002】半導体デバイスの製造においては、概して、電氣的に絶縁する誘電体領域によって隔離された様々な伝導体デバイス領域および層が、デバイス基体上に形成される。これらの誘電体領域は、例えば、二酸化ケイ素から、例えば、オキシドグロウス (oxide growth)、スパッタリングまたは他の化学的堆積法のような様々な技術によって製造されることができる。デバイスの製造においては、誘電体層に、デバイスの異なる領域の間での接触および電氣的通信を可能にする開口 (opening) を作る必要がある。

【0003】フォトリソグラフィは、誘電体層におけるそのような開口を形成するのに使用される。誘電体層の上でフォトレジストがパターンを形成され、露光後に、露出される誘電体領域は、ドライエッチング、典型的にはプラズマエッチングまたはイオン衝撃 (ion bombardment) によって除去される。米国特許第 5468342 号および第 5346586 号参照。しかし、下層の誘電体物質をプラズマエッチングする間に、レジストマスクも分解され、誘電体層にパターン付けられるイメージの解像度を低減させるであろう。その様な、不完全なイメージ転写は半導体デバイスの特性を損ねることがある。

【0004】ハードマスクとして知られる特定の無機物質が誘電体およびレジスト層の間に挿入されており、レジスト層から、下に位置する誘電体層へのイメージ転写における不完全さを低減させる。例えば、ポリシリコン、窒化ケイ素、アルミニウム、ケイ化チタンまたはタンゲステンのようなハードマスク物質がスパッタリングのような蒸着法により、誘電体層の上に蒸着される。次いで、フォトレジストがハードマスクの上に被覆され、画像形成される。レジストの現像後に露出される無機ハードマスク領域は、有機レジスト層が耐え得るプラズマエッチングによって除去される。無機ハードマスク層とその上に被覆されパターン付けられた有機物ベースのレジストとの間で、エッチングの比較的優れた選択性が達成されることができる。そのようなエッチングの選択性は、概して、誘電体層と有機物ベースのレジストとの間では生じ得ない。そのようなエッチングの後、ハードマ

スクの輪郭はレジストマスクと一致する。ハードマスクエッチング後に露出される誘電体領域は、次に、誘電体に選択的であり、ハードマスクは耐えることができるようなエッチングによって除去されることができる。誘電体層物質とハードマスクの間に、エッチングの優れた選択性が認められるので、上述のようなイメージの転写の不充分さは回避されることができる。概して、先に述べた米国特許を参照。

【0005】そのようなアプローチは多くの集積回路の製造に有効であることができるが、産業界は、より高い解像度で、さらにより小さな構造物を生産することを継続して要求する。実際には、回路の製造においては、解像度およびより小さな構造物を形成する能力を制限する他の問題点がある。例えば、フォトレジストを露光するのに使用される活性放射線の反射は、レジストにおいてパターン付けられるイメージの解像度を制限することができる。特に、下層の表面とフォトレジストとの界面からの放射線の反射は、フォトレジスト中での放射線強度の空間的な変化を生じさせることができ、その結果、現像後に、不均一なライン幅のフォトレジストを生じさせる。露光放射線は下層の表面とフォトレジストとの界面から、露光を意図していないフォトレジスト被覆の領域に散乱することもでき、結果としてライン幅の変動を生じさせる。よって、集積回路の製造のために、新たな組成物および方法を有することが望まれている。

【0006】本発明は、オーバーコートされる (overcoated) フォトレジストのための反射防止膜組成物 (ARC) として使用するのに好適な、新規の有機物ベースの放射線吸収性組成物を提供する。本発明の反射防止組成物は、アンダーコートされた (undercoated) 誘電体層 (例えば、無機酸化物または有機層) およびオーバーコートされたフォトレジストをプラズマエッチングするのに十分な選択性を示すことによって、ハードマスク層としても有効に機能することができる。本発明の反射防止ハードマスク組成物は、エッチングの選択性を提供することができる無機物で置換された成分を含む。例えば、本発明の好ましい反射防止ハードマスク組成物は、1 以上の無機元素、典型的には周期表の IIIa、IVa、Va、VIa、VIIa、VIII、Ib、IIb、IIIIb、IVb および/または Vb 族の元素、より好ましくは、特にケイ素、ゲルマニウム、アルミニウム、を含む成分の 1 以上を含む。例えば、本発明の反射防止ハードマスク組成物は、例えば、Si を含む置換基を有するアクリルモノマーの反応により提供されるコポリマーのような、有機ケイ素ポリマーを含むことができる。

【0007】本発明の反射防止ハードマスク組成物は好ましくは、上に位置する (overlying) レジスト層をパターン付けするのに使用される露光放射線を効果的に吸収することができる発色団成分も含む。発色団

は、オーバーコートされるフォトリソに使用される露光波長にしたがって変えることができる。例えば、248 nm で画像形成されるレジストについては、反射防止ハードマスク組成物は好適に、アントラセンまたはナフチル基を有する樹脂または他の成分を含むことができる。例えば、193 nm で画像形成されるレジストについては、反射防止ハードマスク組成物は好適に、フェニル基を有する樹脂または他の成分を含むことができる。単一の樹脂が放射線吸収性発色団、およびエッチングの選択性を提供することができる無機基を含むこともできる。反射防止ハード組成物は、加工の間に、好ましくは硬化され、架橋される。

【0008】本発明は、基体、特に半導体ウエハー等の様なエレクトロニックパッケージングデバイス (electronic packaging device) をパターン付けし、処理するための方法も含む。より詳細には、本発明の好ましい方法は、誘電体表面層を有する基体 (例えば、半導体ウエハー) を提供し、その上に本発明の反射防止ハードマスク組成物の被覆層をアプライすることを含む。有機反射防止ハードマスク組成物はスピコーティングによってアプライされることができ、現行の無機ハードマスク層の適用に用いられる典型的な蒸着よりも、明らかに、より便利である。

【0009】次いで、フォトリソ層は反射防止ハードマスク層の上にアプライされ、レジスト層はパターン付けされた放射線で画像形成され、現像され、反射防止層の上にレリーフイメージを提供する。次いで、反射防止ハードマスクは、オーバーコートされたレジストレリーフイメージよりも反射防止層により反応性、例えば、反射防止ハードマスク層：フォトリソレリーフイメージのエッチングの選択性が少なくとも約 3 : 1、より好ましくは少なくとも約 5 : 1、さらにより好ましくは少なくとも約 7 : 1 または 10 : 1 であるプラズマでエッチングされる。例えば、ケイ素無機成分を含む反射防止ハードマスク層はフッ素ベースのプラズマで選択的にエッチングされることができ。A1 無機成分を含む反射防止ハードマスク層は塩素ベースのプラズマで選択的にエッチングされることができ。

【0010】そのエッチング処理は、上に位置するパターン付けされたレジストのレリーフイメージに一致する、反射防止ハードマスク組成物のレリーフイメージを提供する。次いで、露出された誘電体層の領域は、相対的に反射防止ハードマスク層との反応性が低い、例えば、下に位置する (underlying) 誘電体層：反射防止ハードマスク層のエッチング選択性が、少なくとも約 3 : 1、より好ましくは少なくとも約 5 : 1、さらにより好ましくは少なくとも約 7 : 1 または 10 : 1 であるプラズマでエッチングされる。例えば、窒化ケイ素または酸化ケイ素の層のような、Si ベースの誘電体層は好適なハロゲンプラズマで選択的にエッチングされ

ることができ、有機誘電体層は酸素ベースのプラズマで選択的にエッチングされることができた。誘電体層のそのようなエッチングの後に露出された基体の領域は、次いで、例えば金属化のような、望まれる様に選択的に加工されることができ。

【0011】本発明の態様をより具体的に例示すると、Si を含む反射防止ハードマスク物質が、フッ素または塩素プラズマのようなハロゲンプラズマでエッチングされることができ、下に位置する有機誘電体層は選択的に酸素ベースのプラズマでエッチングされることができ。他の態様においては、Al を含む反射防止ハードマスク物質が塩素ベースのプラズマでエッチングされることができ、下に位置する SiO₂ 誘電体層はフッ素ベースのプラズマで選択的にエッチングされることができ。本発明はさらに、本発明の反射防止ハードマスク組成物単独で、もしくはオーバーコートされたフォトリソ組成物および／または下に位置する誘電体層と組み合わせられて被覆されたマイクロエレクトロニックウエハーのような基体を含む新規な工業製品を提供する。本発明の他の態様は以下に開示される。

【0012】上述の様に、本発明は、スピンオン配合物としてアプライされることができると新規の反射防止ハードマスク組成物を提供する。本発明の組成物は、例えば、SiO₂ もしくは他の無機酸化物のような無機物質、または有機樹脂層のような下に位置する誘電体層に対して、エッチングの良好な選択性を示すことができる。反射防止ハードマスク組成物は、炭素基 (carbon group) および Si、As および／または Ge のような無機元素の混合物である。ここで、無機原子または元素とは、炭素でなく、水素、窒素、酸素または硫黄以外の多価元素をさすものと意図され、好ましくは周期表の IIb、IIIb、IVb、Vb または VIb 族の元素、より好ましくは周期表の IIIb または IVb 族の元素である。

【0013】反射防止ハードマスク組成物は典型的に、組成物の全固形分 (溶媒キャリアを除く全ての成分) に基づいて、少なくとも 1 モルパーセントの無機元素を、より典型的には、組成物の全固形分 (溶媒キャリアを除く全ての成分) に基づいて、少なくとも約 3 または 5 モルパーセントの無機元素を含むであろう。より好ましくは、反射防止ハードマスク組成物は、組成物の全固形分に基づいて、少なくとも約 7、10、12 または 15 モルパーセントの無機元素を含むであろう。例えば、反射防止ハードマスク組成物は、組成物の全固形分に基づいて、少なくとも約 17、20、25、30、35 または 40 モルパーセントの無機元素を含むような、より多い無機含量も好適であろう。反射防止ハードマスク組成物は、典型的に、実質的な炭素含量を有しており、例えば、全固形分に基づいて、組成物の少なくとも約 10、15 または 20 モルパーセントは炭素であろう。より好

10

20

30

40

50

ましくは、全固形分に基づいて、組成物の少なくとも約 25、30、35、40、50 または 60 モルパーセントは炭素であろう。オーバーコートされたフォトレジストの露光放射線を吸収する発色団の 1 以上は、典型的に、上述のような芳香族炭素基であろう。

【0014】本発明の特に好ましい方法が一般化されて図示されている図 1 では、工程 1 において、基体 10 はオーバーコートされた誘電体層 12 を有して提供される。基体 10 は、例えば、半導体ウエハー、マイクロチップモジュールなどのようなエレクトロニックパッケージングデバイスであることができる。例えば、基体 10 はケイ素、二酸化ケイ素、アルミニウムまたは酸化アルミニウムのマイクロエレクトロニックウエハーであることができる。使用されることができる他の基体としては、ヒ化ガリウム、窒化ガリウム、インジウムベース、セラミック、石英または銅の基体が挙げられる。

【0015】層 12 は、例えば SiO_2 のような無機酸化物、パリレン (parylene) もしくはフッ素化アンホラスカーボン (fluorinated amorphous carbon) のような樹脂層、または処理された基体 10 を隔離し、電気的に絶縁する構造物に用いられる様々な種類の物質であることができる。図 1 の工程 2 においては、本発明の有機反射防止ハードマスク組成物の被覆層 14 が層 12 の上にアプライされる。被覆層 14 は、液体の被覆性配合物を層 12 の上にスピニングすることによってアプライされ、続いて、例えば、約 90℃ で 60 秒間、真空ホットプレートによって、溶媒キャリアの除去がなされることができる。反射防止ハードマスク組成物は、概して、約 0.02 ~ 0.5 μm の乾燥膜厚、より典型的には約 0.04 ~ 0.20 μm の乾燥膜厚で基体上にアプライされる。

【0016】上述の様に、反射防止ハードマスク組成物の被覆は、オーバーコートされたフォトレジスト層の露光放射線の吸収のための発色団部分および、下に配置された誘電体層 12 に対するプラズマエッチングの選択性を提供する無機基を有する成分を含む。本発明の好ましい反射防止ハードマスク組成物は発色団および/または無機基を樹脂上に有する樹脂を含む組成物を含む。樹脂は好ましくは有機物である。例えば、露光放射線の効果的な吸収のために、炭素環式アリールまたはヘテロ芳香族基のような、例えばアントラセニル (248 nm に対して)、フェニル (193 nm に対して)、ナフチレン等のペンダント発色団基を有するポリマーが用いられることができる。好ましい発色団および発色団を含む樹脂は、Shipley Company に譲渡された、米国特許第 5851730 号および欧州特許公開公報第 813114A2 号に開示されている。

【0017】発色団および耐エッチング性の無機基の両方を有する樹脂は、例えば、無機の耐エッチング性元素 (例えば、Si、Ge、Al など) を有するモノマーと

所望の発色団基を有するモノマーとの反応のような、好適なモノマー混合物の反応によって容易に調製されることができる。そのようなモノマーは商業的に入手可能であり、容易に合成されることができる。例えば、Si 基を有するアクリルモノマーは、Celest, Inc.

(Tullytown, PA) 等のような、多くの販売会社から入手できる。より好ましくは、代表的なモノマーとしては、メタアクリルオキシメチルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、アリルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、アリルトリメトキシシラン、ビニルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニル(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジメチルシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリエチルシラン、ビニルトリアセトキシシラン等が挙げられる。ビニル末端またはメタアクリルオキシプロピル末端の p-ジメチルシロキサンのようなビニル末端ケイ素ポリマーが使用可能であり、それは例えば、2, 2' アゾビスイソブチルニトリルのような開始剤の存在下でのフリーラジカル重合のような、好適な反応によって他のポリマーに組込まれることができ、好ましくはテトラヒドロフランなどのような好適な溶媒の存在下で、典型的には反応が完了するまで加熱される。本発明の反射防止ハードマスク組成物の代表的な合成法は、以下の実施例 1 を参照。

【0018】同様の方法で、他の無機物質が、本発明に従って使用するための反射防止ハードマスク組成物の成分に組込まれることができる。例えば、1 以上の所望の無機原子を有する他の重合可能なモノマーが反応され、樹脂を形成することができる。そのようなモノマーは、Celest, Inc. 等のような販売会社から商業的に入手可能である。例えば、好適なモノマーとしては、アリルトリエチルゲルマン、アリルトリメチルゲルマン、メタアクリルオキシトリエチルゲルマン、テトラアリルゲルマン、ビニルトリエチルゲルマン等を挙げることができる。好適なアルミニウム物質も商業的に入手可能である。

【0019】さらに、無機の耐エッチング性成分および反射防止成分は、本発明の反射防止ハードマスク組成物とは別個のブレンドされた物質であることができる。例えば、無機成分を有するポリマーは露光放射線吸収性発色団を含む有機ポリマーとブレンドされることができる。例えば、好適な無機の耐エッチング性ポリマーの例としては、ケイ素含量が高く、シラノール含量がより低い、p-メチルシリセスキオキサンのようなシリセスキオキサン；エポキシプロポキシプロピル末端 p-ジメチルシロキサン；メチルシロキサンとジメチルシロキサンのカルビノール官能性コポリマー；ジメチルシロキサンとエチレンオキシドのアルコール末端コポリマー；およびシラノール末端 p-ジメチルシロキサンが挙げられる。無機架橋剤が使用されることもできる。例えば、ア

ルミニウムスーパーオキシド・ビス(エチルアセトアセテート)のようなアルミニウム架橋剤は、所望の無機成分含有量を反射防止ハードマスク組成物に提供するのに好適であることができる。そのようなポリマーとブレンドされることができる、発色団を有する代表的な有機物ベースのポリマーは、Shipleyの米国特許第5851730号および欧州特許公開公報第813114A2号に開示されている。193nmのレジスト画像形成に対して好適なフェニル含有ポリマーが、Shipley Companyに譲渡された、1998年9月15日に出願され係属中である米国特許出願第09/153575号に開示されている。その出願は、特に、スチレン、2-ヒドロキシエチルメタアクリレートおよびメチルメタアクリレートの重合された基からなり、それぞれのモル比が30:38:32である、好ましい反射防止ターポリマーを開示する。

【0020】本発明の反射防止ハードマスク組成物のポリマーは、無機の耐エッチング性の元素および発色団単位に加えて、他の単位を含むことができる。例えば、本発明の組成物の樹脂はペンダントシアノ基;無水イタコン酸基;アダマンチル、ノルボルニル、シクロヘキシルなどのような脂環式基;ナフチル、フェノールのような炭素環式アリール基;等を有することができる。

【0021】好ましくは、混合された、本発明の反射防止ハードマスク組成物の樹脂またはオリゴマー成分は、組成物の樹脂またはオリゴマーの全モル量の、少なくとも約3、4、5、6、7または8モルパーセントの量で、1以上の無機の耐エッチング性成分を有する。より多い量の無機の耐エッチング性原子が使用されることができ、例えば、組成物の樹脂またはオリゴマーの全量に基づいて、少なくとも約10、12、15、または20モルパーセントの無機の耐エッチング性元素の濃度である。上述のように、典型的な、本発明の反射防止ハードマスク組成物の成分としては、反射防止発色団および無機の耐エッチング性元素を含む樹脂またはオリゴマー成分;架橋成分が存在する場合には、典型的には酸のソースと架橋剤;および溶媒キャリアが挙げられる。しかし、組成物は追加の成分を含むことができる。例えば、反射防止発色団および無機の耐エッチング性の元素は非ポリマー性の低分子(例えば、約500より小さい分子量)の添加剤によって提供されることができる。

【0022】本発明の反射防止ハードマスク組成物の樹脂の分子量は比較的広範囲に変化することができ、例えば、約1,000~約1,000,000ダルトンの重量平均分子量(Mw)であることができる。本発明の組成物の反射防止発色団および無機の耐エッチング性成分の濃度は比較的広範囲に変化することができ、概して、これらの成分は、組成物の全乾燥成分の重量の約50~95重量パーセントの濃度で使用され、より典型的には、全乾燥成分(溶媒キャリアを除く全ての成分)の約

60~90重量パーセントである。

【0023】本発明の架橋型の反射防止ハードマスク組成物は架橋剤成分または物質も含む。様々な架橋剤が使用されることができ、上述のShipleyの米国特許第5851730号に開示される、グリコウリル(glycouril)架橋剤、特に、アメリカンシアナミド社から商業的に入手可能な、商品名がPowderlink 1174であるメトキシメチル化グリコウリルのような、ARC架橋剤を含む。他のアミンベースの架橋剤が好適であることができる。例えば、メラミン架橋剤、特に、Cymel 300、301、303、350のような、アメリカンシアナミド社によって、商品名Cymelとして販売されるメラミンホルムアルデヒド樹脂が好適であることができる。アメリカンシアナミド社によって、Bettle 60、65および80として販売される尿素樹脂およびアメリカンシアナミド社によってCymel 1123および1125の商品名で販売されるベンゾグアナミン樹脂のような、ベンゾグアナミンベースの樹脂および尿素ベースの樹脂も好適であることができる。

【0024】本発明の架橋性反射防止ハードマスク組成物は、好ましくは、反射防止ハードマスク被覆層を硬化する間の架橋剤の反応を触媒し、または促進するために、さらに酸または酸発生剤化合物を含む。好ましくは、光分解または熱処理で酸を遊離する酸発生剤化合物が使用される。好ましくは、酸発生剤としては、熱酸発生剤、すなわち、熱処理後に酸を発生する化合物が使用される。例えば、ベンゾイントシレート、ニトロベンジルトシレート(特に、4-ニトロベンジルトシレート)、および他の有機スルホン酸のアルキルエステルのような、様々な公知の熱酸発生剤が好適に使用される。好ましい熱酸発生剤は、King Industriesから入手できるNacure 5225である。活性化後に、スルホン酸を発生させる化合物が概して適する。典型的には、熱酸発生剤は架橋性反射防止ハードマスク組成物中に、組成物の全乾燥成分の約0.3から3重量パーセントの濃度で存在する。熱酸発生剤の代わりに、または熱酸発生剤に加えて、光酸発生剤が酸発生剤として使用されることができ、反射防止ハードマスク被覆層の面はオーバーコートされるフォトレジスト組成物の適用前に、活性放射線に曝露される。

【0025】酸発生剤ではなく、単に、酸が本発明の架橋性反射防止ハードマスク組成物に配合されることもでき、特に、酸の存在下で硬化するのに熱を必要とする反射防止ハードマスク組成物であって、組成物の使用の前に、酸が組成物の成分の望まれない反応を促進しないの場合に配合されることができる。好適な酸としては、例えば、トルエンスルホン酸およびスルホン酸のようなスルホン酸類、トリフリクアシッド(triflic acid)、またはこれら物質の混合物が挙げられ

る。

【0026】本発明は、フォトレジスト組成物との意図される使用の間に、有意に架橋しない反射防止ハードマスク組成物を含む。その様な非架橋性組成物は、架橋反応を誘導または促進するための、架橋剤成分または酸もしくは熱酸発生剤を必要としない。言い換えれば、その様な非架橋性反射防止ハードマスク組成物は、典型的には、架橋反応を促進するための、架橋剤成分および／または酸のソースを本質的に有しないか（例えば、約1または2重量%未満）、または完全に有しない。

【0027】図1の工程2を再び参照すると、反射防止ハードマスク組成物が架橋性の組成物である場合には、組成物は好ましくは、フォトレジスト層の適用前に、この工程で、少なくとも部分的に硬化される。熱処理が概して好ましい。硬化または架橋条件は反射防止ハードマスク組成物の成分に応じて変化するであろう。好適な条件としては、例えば、約200℃で約10～30分間、被覆された基体10を加熱することが挙げられる。

【0028】本発明の反射防止組成物は好ましくは、1以上の光酸発生剤(PAG)も含み、それはオーバーコートされたフォトレジスト層の望まれないノッチング(notching)またはフッティング(footing)を禁止するか、実質的に妨げるのに十分な量で、好適に使用される。本発明のこの態様において、光酸発生剤は、架橋反応を促進するための酸のソースとして使用されず、よって、好ましくは光酸発生剤は、反射防止組成物の架橋の間、実質的に活性化されない(架橋性反射防止ハードマスク組成物の場合)。特に、熱で架橋される反射防止ハードマスク組成物の場合に関しては、反射防止ハードマスク組成物のPAGは架橋反応の条件に対して実質的に安定であり、PAGは、その後にオーバーコートされたレジスト層の露光の際に、活性化され酸を発生するようにされる。特に、好ましいPAGは、約140℃または150℃～190℃の温度で、5分～30分またはそれ以上の時間曝露しても、実質的に解離または他の態様の分解もしない。反射防止膜組成物におけるそのようなPAGおよびその使用は、Shipley Companyに譲渡された、Pavelchekらによる、1997年2月6日に出願された米国特許出願番号第08/797741号および対応日本国公開特許公報、特開平第10-61845号に開示されている。本発明の反射防止ハードマスク組成物に使用するのに好適なPAGはフォトレジストPAGの以下の記述で明確にされる。概して、本発明のARCにおけるその様な使用のための好ましい光酸発生剤としては、例えば、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネートのようなオニウム塩および1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエタンのようなハロゲン化された非イオン性光酸発生剤が挙げられる。

【0029】本発明の反射防止ハードマスク組成物は、オーバーコートされるフォトレジスト層を露光するのに使用される放射線を吸収する、追加の染料化合物を含むこともできる。他の任意の添加剤としては、例えば、ユニオンカーバイド社から入手できる商品名Silwet 7604の平滑剤のような表面平滑剤、または3M社から入手できる界面活性剤FC430が挙げられる。好ましい界面活性剤は固形分0.2～1.5%の濃度である。

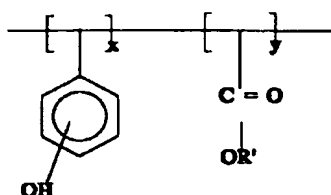
10 【0030】スピノン適用に適する、液体被覆性反射防止ハードマスク組成物を製造するために、組成物の成分は、例えば、エチルラクテート；2-メトキシエチルエーテル(ジグリム)、エチレングリコールモノメチルエーテル、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルのようなグリコールエーテルの1以上；メトキシブタノール、エトキシブタノール、メトキシプロパノールおよびエトキシプロパノールのようなエーテルおよびヒドロキシ部分の両方を有する溶媒；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなエステル；および2塩基エステル、プロピレンカーボネート、およびガンマーブチロラクトンをはじめとする他の溶媒のような好適な溶媒に溶解される。溶媒中の乾燥成分の濃度は適用方法のようないくつかの要因に依存する。概して、反射防止ハードマスク組成物の固形分含量は、反射防止ハードマスク組成物の総重量の約0.5～20重量パーセントの範囲で変化し、好ましくは、固形分含量は組成物の総重量の約2～10重量パーセントの範囲で変化する。

30 【0031】次に、図1の工程3によると、フォトレジスト被覆層16が反射防止ハードマスク層14の上にアプライされる。層14の適用に際しては、レジストは、スピニングのような任意の標準の手段でアプライされることができる。ポジ型およびネガ型光酸発生剤組成物をはじめとする様々なフォトレジスト組成物が本発明の反射防止ハードマスク組成物に使用されることができる。本発明のARCと共に使用するためのフォトレジストは、概して、樹脂バインダーと光活性成分、典型的には光酸発生剤化合物を含む。好ましくは、フォトレジスト樹脂バインダーは官能基を有し、それは画像形成されたレジスト組成物にアルカリ水による現像可能性を与える。概して、本発明の反射防止組成物と共に使用するための特に好ましいフォトレジストはポジ型およびネガ型の化学増幅型レジストである。多くの化学増幅型レジスト組成物が、例えば、米国特許第4968581号；第4883740号；第4810613号；第4491628号および第5492793号に開示されており、これらの全ての化学増幅ポジ型レジストの製造および使用
50 に関するこれらの教示は本明細書の一部として参照され

る。本発明の反射防止組成物との使用に特に好ましい化学増幅型フォトレジストは、光酸発生剤ならびにフェノール性および非フェノール性単位の両方を有するコポリマーを含む樹脂バインダーの混合物からなる。例えば、その様なコポリマーの好ましい基の1つは、実質的に、本質的にまたは完全にコポリマーの非フェノール性単位の上にだけ酸レイビル基 (acid labile groups) を有する。特に好ましいコポリマーバインダーの1つは、次式のxおよびyの繰り返し単位を有する。

【0032】

【化1】



【0033】式中、コポリマー全体において、ヒドロキシ基はオルト、メタまたはパラ位の何れかに存在し、R' は1〜約18個の炭素原子、より典型的には1〜約6〜8個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキルである。tert-ブチルが概して好ましいR' 基である。R' 基は、例えば、ハロゲン (特にF、ClまたはBr)、C₁₋₈ アルコキシ、C₂₋₈ アルケニルなどの1以上によって任意に置換されることができる。単位xおよびyはコポリマー中で規則的に交互であることができ、またはポリマー全体にランダムに点在されることができる。その様なコポリマーは容易に形成されることができる。例えば、上述の式の樹脂のために、ビニルフェノール、およびtert-ブチルアクリレート等のような置換または非置換のアルキルアクリレートが、公知のフリーラジカル条件下で縮合されることができる。置換エステル部分、すなわちアクリレート単位の、R'-O-C(=O)-部分は樹脂の酸レイビル基として働き、樹脂を含むフォトレジストの被覆層の露光後に、光酸に誘導される切断を受けるであろう。好ましくは、コポリマーは約8000〜約50000、より好ましくは約15000〜約30000のMwを有し、約3以下の分子量分布、より好ましくは約2以下の分子量分布を有する。非フェノール性樹脂、例えば、tert-ブチルアクリレートまたはtert-ブチルメタアクリレートのようなアルキルアクリレートとビニルノルボルニルまたはビニルシクロヘキサノール化合物のようなビニル脂環式化合物とのコポリマーも、本発明の組成物において、樹脂バインダーとして使用されることができる。その様なコポリマーは、その様なフリーラジカル重合または他の公知の方法で製造されることもでき、適切に、約8000〜約50000のMwおよび約3以下の分子量分布を有するであろう。別の、好ましい化学増幅ポジ型樹脂としては、Si

ntaらの米国特許第5258257号; Thackerayらの米国特許第5700624号; およびBarclayらの米国特許第5861231号に開示されている。

【0034】本発明の反射防止組成物と共に使用するのに好ましいネガ型レジスト組成物は、酸に曝露すると、硬化し、架橋または固化するであろう物質および光酸発生剤の混合物を含む。特に好ましいネガ型レジスト組成物は、フェノール性樹脂のような樹脂バインダー、架橋剤成分および本発明の光活性成分を含む。その様な組成物およびその使用は欧州特許公開公報第0164248号および第0232972号ならびにTackera yらの米国特許5128232号に開示されている。樹脂バインダー成分として使用するのに好ましいフェノール性樹脂としては、ノボラックおよび上述のようなポリ(ビニルフェノール)類が挙げられる。好ましい架橋剤としては、メラミンを含むアミンベースの物質、グリコウリル、ベンゾグアナミンベースの物質および尿素ベースの物質が挙げられる。メラミン-ホルムアルデヒド樹脂が概して最も好ましい。その様な架橋剤は商業的に入手可能であり、例えば、メラミン樹脂はアメリカンシアナミド社から商品名Cymel 300、301および303として販売されている。グリコウリル樹脂はアメリカンシアナミド社から商品名Cymel 1170、1171、1172、Powderlink 1174として販売されており、尿素ベースの樹脂は商品名Beetle 60、65および80として販売されており、さらに、ベンゾグアナミン樹脂は商品名Cymel 1123および1125として販売されている。

【0035】本発明の反射防止ハードマスク組成物と共に使用されるレジストの好適な光酸発生化合物としては、米国特許第4442197号、第4603101号および第4624912号に開示されるようなオニウム塩 (それらの文献の記載は本明細書の一部として参照される); および、Thackerayらの米国特許第5128232号におけるようなハロゲン化光活性化合物、ならびにスルホン化エステルおよびスルホニルオキシケトンを含むスルホネート光酸発生剤をはじめとする非イオン性有機光活性化合物が挙げられる。ベンゾイントシレート、tert-ブチルフェニル アルファ (p-トルエンスルホニルオキシ) -アセテートおよびtert-ブチル アルファ (p-トルエンスルホニルオキシ) -アセテートを含む、好適なスルホネートPAGの開示のための、J. of Photopolymer Science and Technology, 4 (3): 337-340 (1991) を参照。好ましいスルホネートPAGはSintaらの米国特許第5344742号にも開示されている。米国特許第5879856号のカラム6の式IおよびIIのカンフルスルホネートPAGも、本発明の反射防止組成物と共に使用されるレジスト

組成物、特に本発明の化学増幅型樹脂に好ましい光酸発生剤である。

【0036】図1の工程3においては、上述のようなレジスト層16の適用後、フォトリソ被覆層は典型的には、熱によって乾燥され、好ましくはレジスト層がタックフリーになるまで溶媒が除去される。最適な場合では、本質的にARC層とフォトリソ層との層間の混合は起こらない。

【0037】次いで、レジスト層は公知の方法で、マスクを通して活性放射線で画像形成される。露光エネルギーはレジストシステムの光活性成分が効果的に活性化し、レジスト被覆層にパターン形成されたイメージを生じさせるのに十分なものであり、より具体的には、露光エネルギーは典型的には、露光手段に応じて、約3~300mJ/cm²の範囲である。露光されたレジスト層は、所望の場合には露光後のベークにかけられ、被覆層の露光領域と非露光領域の間の溶解性の違いを生じさせるか、または増大させることができる。例えば、ネガ型酸硬化性フォトリソは、典型的には、酸で促進される架橋反応を引き起こすために、露光後の加熱を必要とし、多くの化学増幅ポジ型レジストは、酸で促進されるデプロテクション (deprotection) 反応を引き起こすために、露光後の加熱を必要とする。典型的には、露光後のベークの条件は、約50℃以上の温度を含み、より具体的には約50℃~160度の範囲の温度である。レジストは広範囲の露光エネルギーで画像形成されることができ、例えば、I-線照射 (365nm)、ディープUV、特に248nm、200nmより短い193nmおよび157nmのような波長、e-ビーム、EUV、イオンプロジェクションリソグラフィ (ion projection lithography, IPL) ならびにX-線および他の20nmより短いような超短波長が挙げられる。

【0038】レジスト層に潜像が形成された後、図1のステップ4において、レジストが現像される (すなわち、ポジ型レジストの場合には、露光された領域が除去され、ネガ型レジストの場合には、露光されていない領域が除去される)。湿式の現像が好適であり、例えば、水性テトラブチルアンモニウムヒドロキシド溶液、または他の水性アルカリ性溶液を用いて、図1の工程4に示されるように、反射防止ハードマスク層14上にレジストリーフイメージ16'を提供する。所望の場合には、フォトリソ層はプラズマ (例えば、酸素ベースのプラズマ) を用いて、乾式で現像されることもできる。

【0039】工程5においては、反射防止ハードマスク層14が、上に位置するレジストリーフイメージ16'を形成するのに用いられたプラズマと異なるプラズマでパターン付けされる。例えば、反射防止ハードマスク層は、フッ素または塩素ベースのプラズマのようなハ

ロゲンベースのプラズマでエッチングされ、図1の工程5に示されるように、上に位置するレジストリーフイメージ16'と一致する、反射防止ハードマスクリーフイメージ14'を提供することができる。特に、Siを含む反射防止ハードマスク層をエッチングするのに好ましい物質はCF₃のガスフローにおいて形成されるプラズマであり、好ましくは実質的に酸素を含まない (3または5モル%より少ない) ものである。塩素ベースのプラズマエッチング剤は特にAlを含む反射防止ハードマスク層をエッチングするものである。

【0040】その後、図1の工程6に示されるように、下に位置する誘電体層12が、例えば、酸素ベースのプラズマによってエッチングされ、プラズマはレジストリーフイメージ16'およびパターン形成された反射防止ハードマスク層14'によってマスクされていない誘電体層12を除去することができ、反射防止ハードマスク層14'は、上述のように、層14'の無機成分のために酸素ベースのプラズマに耐える。

【0041】次いで、選択的に画定された基体10の表面は所望のように加工されることができ、例えば、画定された領域は、銅、アルミニウム、タンゲステンもしくは他の電導性金属、またはこれらの合金の蒸着により金属化され、図1の工程7に図示されるような回路トレースまたはエレクトロニカルインターコネクティブ19を提供することができる。バイアまたはトレース19を形成するのに好ましい金属はCVD銅または電気メッキ銅である。ここで引用される全ての文献の記載は本明細書の一部として参照される。次の非限定的な実施例は発明を例示するものである。

【0042】実施例1

本発明の有機ケイ素ポリマーの合成。

15. 00グラムの9-アントラセンメチルメタアクリレート、5.61グラムの2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、および26.33グラムの3〔トリメチルシリルオキシ〕シリル〕プロピルメタアクリレートが320グラムのテトラヒドロフランに溶解された。溶液は乾燥窒素のストリームで10分間脱ガスされ、45℃に加熱された。次いで、0.475グラムの重合開始剤、2,2'-アゾビスイソブチルニトリルが溶液に添加され、溶液は還流下24時間加熱された。ポリマー生成物は12Lの脱イオン水中で沈殿することによって回収され、真空乾燥された。収率は84%であった。重量平均分子量 (ポリスチレン標準に対して) は22,000であった。

【0043】実施例2

本発明の組成物の調製および使用。

本発明のARC/ハードマスク組成物は、上述の実施例1の有機ケイ素ポリマー (10グラム)、Powder link 1174グリコウリル架橋剤 (1.5グラム)、パラトルエンスルホン酸 (0.2グラム) を、

エチルラクトートの溶媒中で混合し、総固形分約4重量%の配合物とすることによって調製された。そのARC／ハードマスク組成物は硬化された誘電体層（エポキシ層）の上にスピコートされ、乾燥され、約100nmの厚さの被覆層を提供した。次いで、商業的に入手可能なポジ型フォトリソグがARC層の上にスピコートされ、約300nmの厚さの層を形成し、レジスト層は248nmの波長のパターン付けられた放射線で露光され、水性アルカリ性現像液で現像され、レジストレリーフイメージを提供した。次いで、ARC／ハードマスク層はフッ素プラズマでパターン付けされ、その後、下層の誘電体層がフッ素を含まない酸素プラズマでエッチングされた。

* 【図面の簡単な説明】

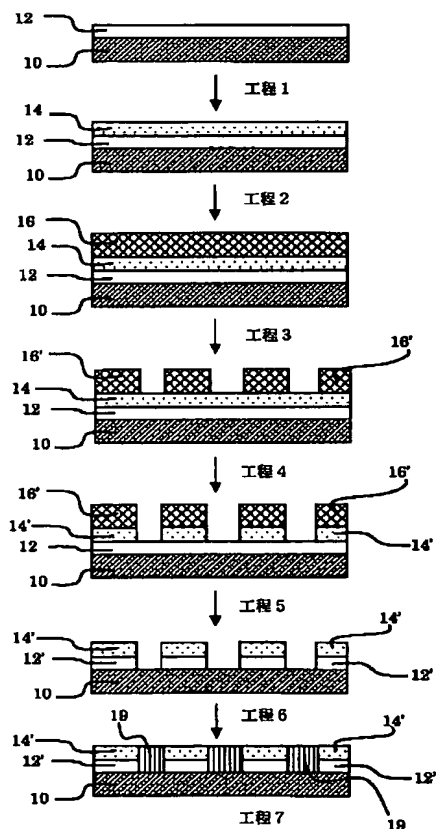
【図1】 図1は本発明の方法の好ましい態様を示す図である。

【符号の説明】

- 10 基体
- 12 誘電体層
- 12' 誘電体レリーフイメージ
- 14 有機反射防止ハードマスク組成物の被覆層
- 14' 有機反射防止ハードマスクレリーフイメージ
- 16 フォトリソグ被覆層
- 16' レジストレリーフイメージ
- 19 バイアまたはトレース

*

【図1】



フロントページの続き

(71)出願人 596156668

455 Forest Street, Ma
rlborough, MA 01752 U.
S. A

BEST AVAILABLE COPY